

Pigment formulation useful in ink giving brilliant, light-fast ink-jet print

Publication number: DE19731572

Publication date: 1999-01-28

Inventor: MEIER HELMUT-MARTIN DIPL CHEM (DE); NYSSSEN
PETER-ROGER (DE); PFUETZENREUTER DIRK (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- international: *B01F17/42; C07F9/09; C09B67/20; C09D11/00;
C09D17/00; D21H19/46; B41M5/00; B01F17/42;
C07F9/00; C09B67/00; C09D11/00; C09D17/00;
D21H19/00; B41M5/00; (IPC1-7): C07C69/00;
C07C305/10; C07C309/07; C07F9/08; C09D5/02;
C09D17/00; B01F17/42; C08J3/20; C08L93/00;
C09B67/20; C09D11/02; D21H19/38*

- European: C07F9/09A1; C09B67/00N4; C09D11/00C2B;
C09D17/00D; D21H19/46

Application number: DE19971031572 19970723

Priority number(s): DE19971031572 19970723

Report a data error here

Abstract of DE19731572

Pigment formulation contains (a) pigment, (b) dispersant and (c) a terpene, terpenoid, fatty acid or fatty acid ester. Also claimed is a method of producing the formulation by homogenizing the pigment with the dispersant, component (c) and optionally other additives, wet milling and optionally drying.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 31 572 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 31 572.0
㉑ Anmeldetag: 23. 7. 97
㉒ Offenlegungstag: 28. 1. 99

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 D 17/00
C 09 B 67/20
C 09 D 11/02
B 01 F 17/42
C 08 L 93/00
C 08 J 3/20
D 21 H 19/38
// C09D 5/02, C07C
305/10, 309/07, C07F
9/08, C07C 69/00

DE 197 31 572 A 1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Meier, Helmut-Martin, Dipl.-Chem. Dr., 40883
Ratingen, DE; Nyssen, Peter-Roger,
Dipl.-Maschbau.-Ing., 41542 Dormagen, DE;
Pfüzenreuter, Dirk, 51377 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ Pigmentpräparationen
㉗ Pigmentpräparationen enthaltend
a) Pigment,
b) Dispergiermittel und
c) eine Verbindung der Komponente c) aus der Gruppe
der Terpene, Terpenoide, Fettsäuren und Fettsäureester
eignen sich hervorragend als Drucktinten für den Ink-Jet-
Druck.

DE 197 31 572 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Pigmentpräparationen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung beispielsweise als Drucktinten für den Ink-Jet Druck.

- 5 Wäßrige Drucktinten für den Tintenstrahldruck sind sowohl auf Basis wasserlöslicher organischer Farbstoffe als auch auf Basis organischer Farbpigmente an sich bekannt und in vielen Veröffentlichungen beschrieben. Gegenüber den löslichen Farbstoffen liefern Pigmente generell eine verbesserte Lichtechtheit der erhaltenen Ausdrücke; allerdings ist auch bekannt, daß die Ink-Jet Drucke der meisten Pigmente nicht die gleiche Brillanz erreichen wie Farbstoffe. Zwar kann die Brillanz der Drucke durch eine besonders hohe Feinverteilung der Pigmentpartikel verbessert werden, damit einher geht jedoch in der Regel ein Verlust an Lichtechtheitseigenschaften (vgl. Herbst, Hunger: Industrielle Organische Pigmente, 10 VCM, Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987), S. 135-136).

- Gemäß EP-A-633 142 kann die Brillanz beispielsweise durch Wahl geeigneter Additive für die Tinten oder durch Wahl geeigneter Drucksubstrate wie beispielsweise entsprechend beschichteter Papiere verbessert werden. Das Problem sowohl brillante als auch lichtechte Pigmente beispielsweise für den Ink-Jet Druck bereitzustellen, ist jedoch vom Stand der Technik noch nicht befriedigend gelöst worden.

Die Erfindung betrifft Pigmentpräparationen enthaltend

- a) Pigment,
b) Dispergiermittel und
20 c) eine Verbindung aus der Gruppe der Terpene, Terpenoide, Fettsäuren und Fettsäureester.

- Die Pigmente der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen unterliegen keiner Beschränkung. Sie können organischer oder anorganischer Natur sein. Geeignete organische Pigmente sind z. B. solche der Azo-, Anthrachinon-, Thioindigo-Reihe, ferner andere polycyclische Pigmente, z. B. aus der Phthalocyanin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Naphthalintetracarbonsäure-, Perylentetracarbonsäure- oder Isoindolin-Reihe sowie Metallkomplex-Pigmente oder verlackte Farbstoffe wie Ca-, Mg-, Al-Lacke von sulfonsäure- und/oder carboxysäuregruppenhaltigen Farbstoffen sowie Ruß, von denen eine große Zahl beispielsweise aus Color Index, 2. Auflage, bekannt ist. Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise Zinksulfide, Ultramarine, Titandioxide, Eisenoxide, Nickel- oder Chromantimontitandioxid, Cobaltblau, Chromoxide und Chromatpigmente. Vorzugsweise wird Ruß eingesetzt, der im Rahmen dieser Anmeldung auch als Pigment betrachtet wird.

- Besonders bevorzugte Pigmente der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sind beispielsweise Phthalocyaninpigmente, wie Pigment Blue 15, Pigment Green 7, Arylamid-Pigmente wie Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 17, Monoazo-Pigmente wie Pigment Red 48, Litholpigmente, Disazokondensationspigmente, wie Pigment Red 166, sowie Ruße, Zinksulfide und Ultramarine. Ganz besonders bevorzugt sind Ruße mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 230 m²/g, insbesondere saure Ruße (oxidierte) nach dem Furnace- oder Gasrußverfahren.

- Besonders bevorzugt sind die in der noch unveröffentlichten DE-A 19 712 486 beschriebenen Gelbpigmente der dortigen Formeln (I) bis (III), die zum Gegenstand dieser Anmeldung zu zählen sind, insbesondere C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 150 und C.I. Pigment Yellow 185.

40 Dispergiermittel b)

Unter Dispergiermittel im Rahmen dieser Anmeldung wird eine die Pigmentteilchen in ihrer feinen partikulären Form in wäßrigen Medien stabilisierende Substanz verstanden. Unter fein partikulär wird vorzugsweise eine Feinverteilung von 0,001 bis 5 µm verstanden, insbesondere von 0,005 bis 1 µm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,5 µm.

- 45 Geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise anionisch, kationisch, amphoter oder nichtionogen.

- Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfid. Geeignet sind außerdem Dispergiermittel aus der Gruppe der Sulfobornsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Außerdem sulfatierte, alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere mit 5 bis 30 Ethylenoxid versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Besonders bevorzugt ist ein mit 8 bis 10 Ethylenoxideinheiten alkoxylierter Stearylalkohol. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salze, insbesondere als Alkali oder Ammoniumsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor. Weiterhin kommen vor allem Ligninsulfonate in Betracht, z. B. solche, die nach dem Sulfid- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfomethyliert oder desulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z. B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfid- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 1 000 und 100 000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80% und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

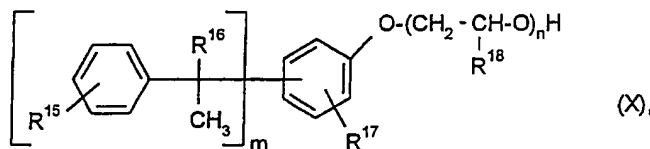
- Als nichtionische Dispergiermittel kommen beispielsweise in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z. B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:

- 65 a) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen oder
b) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder
c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder

d1) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen oder
e1) hydrierte und/oder unhydrierte Harzsäuren.

Als Ethylenoxid-Addukte kommen insbesondere die unter a1) bis e1) genannten alkylierbaren Verbindungen mit 5 bis 120, insbesondere 5 bis 100, insbesondere 5 bis 60, besonders bevorzugt 5 bis 30 Mol Ethylenoxid in Frage.

Als Dispergiemittel eignen sich ebenfalls die aus den prioritätsälteren, aber nicht veröffentlichten DE-A 19 712 486 oder aus DE-A 19 535 246 bekannten Ester des Alkoxylierungsproduktes der Formel (X), die der Formel (XI) entsprechen sowie diese gegebenenfalls in Mischung mit den zugrundeliegenden Verbindungen der Formel (X). Das Alkoxylierungsprodukt eines Styrol-Phenol-Kondensats der Formel (X) ist wie nachfolgend definiert:



in der

R¹⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R¹⁶ für Wasserstoff oder CH₃ steht,

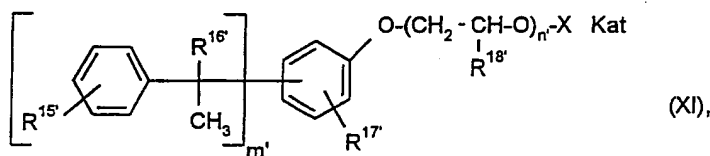
R¹⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

n eine Zahl von 6 bis 120 bedeutet,

R¹⁸ für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH₃ oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitanzwesenheit von CH₃ in den verschiedenen -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)-Gruppen in 0 bis 60% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für CH₃ und in 100 bis 40% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitanzwesenheit von Phenyl in den verschiedenen -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)-Gruppen in 0 bis 40% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Phenyl und in 100 bis 60% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht.

Die Ester der Alkoxylierungsprodukte (X) entsprechen der Formel (XI)



in der

R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, m' und n' den Bedeutungsumfang von R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, m bzw. n, jedoch unabhängig hiervon, annehmen,

X die Gruppe -SO₃, -SO₂, -PO₃ oder -CO-(R¹⁹)-COO bedeutet,

Kat ein Kation aus der Gruppe von H, Li, Na, K, NH₄ oder HO-CH₂CH₂-NH₃ ist, wobei im Falle von X = -PO₃ zwei Kat vorliegen und

R¹⁹ für einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, vorzugsweise für C₁-C₄-Alkylen, insbesondere Ethylen, C₂-C₄- einfach ungesättigte Reste, insbesondere Acetylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, insbesondere ortho-Phenylen steht, wobei als mögliche Substituenten vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Phenyl in Frage kommen.

Spezielle Einzelverbindungen der Formel (M) sind beispielsweise aus DE-A 19 712 486 und Gemische der Formeln (X) und (XI) sind beispielsweise DE-A-19 535 256 bekannt, die jeweils Bestandteile dieser Anmeldung sind.

Als ein bevorzugtes Dispergiemittel der Komponente b) wird die Verbindung der Formel (XI) eingesetzt. Vorzugsweise eine Verbindung der Formel (XI), worin X einen Rest der Formel -CO-(R¹⁹)-COO- bedeutet und R¹⁹ die obige Bedeutung besitzt.

Bevorzugt ist ebenfalls als Dispergiemittel eine Verbindung der Formel (XI) zusammen mit einer Verbindung der Formel (X) einzusetzen. Vorzugsweise enthält das Dispergiemittel in diesem Fall 5 bis 99 Gew.-% der Verbindung (XI) und 1 bis 95 Gew.-% der Verbindung (X).

Als polymere Dispergiemittel kommen beispielsweise wasserlösliche sowie wasser-emulgierbare Typen in Frage, z. B. Homo- sowie Co-Polymerisate, wie statistische- oder Block-Copolymerisate.

Besonders bevorzugte Dispergiemittel sind polymere Dispergiemittel wie beispielsweise AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymeren. In den AB- oder BAB-Blockcopolymeren ist das A-Segment ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer, das eine Verbindung zum Pigment sicherstellt und der B-Block ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon und stellt das Dispergieren des Pigmentes im wässrigen Medium sicher. Derartige polymere Dispergiemittel und deren Synthese sind beispielsweise aus EP-A 518 225 sowie EP-A 556 649 bekannt.

Das Dispergiemittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Pigment in der Pigmentpräparation, verwendet.

Komponente c)

Als bevorzugte Verbindungen der Komponente c) seien genannt:

Ocimen, Myrcen, Geraniol, Nerol, Linalool, Citronellol, Geranial, Citronellal, Neral, Limonen, Menthol, beispielsweise

(-)-Menthol, Menthon oder bicyclische Monoterpene, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, wie beispielsweise Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure oder Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen können beispielsweise in fester Form beispielsweise als Pulver oder Granulat oder als wäßrige Dispersion vorliegen. Bevorzugt sind wäßrige Dispersionen.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Pigmentpräparation

- a) 0,2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Pigments,
- b) 0,1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-% Dispergiermittel, bezogen auf eingesetztes Pigment,
- 10 c) 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pigment, der Verbindung der Komponente c) wie oben beschrieben und
- d) 10 bis 98 Gew.-%, insbesondere 30 bis 98 Gew.-% Wasser.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen können selbstverständlich neben den Komponenten a), b), c) und gegebenenfalls d) auch weitere Zusätze enthalten.

So können beispielsweise als weitere Komponente e) organische Lösungsmittel zugegen sein. Besonders geeignet sind in Wasser lösliche organische Lösungsmittel. Bevorzugt sind solche, die eine Löslichkeit von größer als 0,5 g/100 g Wasser aufweisen.

Als geeignete organische Lösungsmittel kommen beispielsweise in Frage:

- 20 aliphatische C₁-C₄-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Diacetonalkohol, Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 100 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 1500 g/mol oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders bevorzugt Mono-C₁-C₄-alkylglykolether wie Ethylenglykolmonoalkyl-, -monomethyl-, -diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, ferner 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-pyrrolidon, N-Vinyl-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidon, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid.

Es kommen auch Gemische der erwähnten Lösungsmittel in Betracht.

- 30 Die Menge des organischen Lösungsmittels beträgt vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentpräparationen.

Bevorzugt beträgt die Menge an Wasser und organischem Lösungsmittel 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentpräparationen.

- Die Erfindung betrifft weiterhin Pigmentpräparationen, enthaltend neben den Komponenten a) bis d) ein organisches Lösungsmittel aus der wie oben stehend bevorzugten Gruppe. Diese Präparationen enthalten vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 20 Gew.-% an organischem Lösungsmittel. Bevorzugt enthalten sie Wasser und organisches Lösungsmittel in einer Menge von 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 97 Gew.-%. Diese Pigmentpräparationen werden vorzugsweise als Drucktinten für den Ink-Jet-Druck verwendet.

- 40 Weiterhin kann die als Drucktinte verwendete, aber auch die anderweitig verwendete Pigmentpräparation Mittel zur Einstellung der Viskosität enthalten wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Methylcellulose u. a. dem Fachmann bekannte Mittel. Für die Drucktinte sind solche Mittel bevorzugt nur dann, wenn sie die Stabilität der Drucktinte, das Druckverhalten und das Trocknungsverhalten auf Papier nicht negativ beeinflussen.

- Zusätzlich zu den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Drucktinten bzw. Pigmentpräparationen noch einen Anteil von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Präparation bzw. Drucktinte eines anderen, oberflächenaktiven Mittels enthalten. Diese können bei der Drucktinte grundsätzlich eingesetzt werden z. B. zur Regulierung der Oberflächenspannung der Tinte, ferner zur Verhinderung der Tropfenbildung oder des Auslaufens an der Düsenaustrittsfläche des Druckkopfes und zur Einstellung des Benetzungs- und Trocknungsverhaltens der Tinte auf unterschiedliche Substratarten (Papiere). Derartige oberflächenaktive Mittel sind dem Fachmann in Form von am Markt zugänglichen Produkten bekannt. Bei der Auswahl der oberflächenaktiven Mittel sollten diese nicht die Stabilität der als Drucktinte verwendeten Pigmentpräparation oder die verwendeten Druckkopfmaterialeen beeinträchtigen.

- 50 Außerdem können die erfindungsgemäß verwendeten Pigmentpräparation weitere ionogene als auch nicht-ionogene Hilfsmittel enthalten. Sofern das Dispergiermittel ionische Gruppen enthält, sollten diese Hilfsmittel vorzugsweise nicht-ionogen oder von gleicher Ionogenität sein.

- Grundsätzlich können die Pigmentpräparationen noch Konservierungsmittel, Lichtschutzmittel, weitere Tenside und gegebenenfalls auch pH-Regler enthalten.

Beispiele für pH-Regler sind NaOH, Ammoniak oder Aminomethylpropanol, N,N-Dimethylaminoethanol.

Beispiele für Konservierungsmittel sind Methyl- und Chlormethyl-isothiazolin-3-on, Benzisothiazolin-3-on oder Mischungen davon.

Beispiele für Lichtschutzmittel sind UV-Absorber.

- 60 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Pigment mit dem Dispergiermittel b), der Verbindung der Komponente c) und gegebenenfalls weiteren Zusätzen homogenisiert und naßzerkleinert.

- Im allgemeinen wird das Pigment a) in Pulverform oder in Form des wasserfeuchten Preßkuchens zusammen mit einem Teil des Dispergiermittels b), wenigstens einem Teil der Komponente c) und Wasser, vorzugsweise deionisiertem Wasser, zu einer homogenen Mahlsuspension beispielsweise mittels Rührwerksbütte, Dissolver und ähnlichen Aggregaten gegebenenfalls nach einer Vorzerkleinerung angeschlagen (d. h. eingebracht und homogenisiert).

Die Mahlsuspension kann außerdem Anteile niedrigsiedender Lösungsmittel (Siedepunkt <150°C) enthalten, die im Verlauf der anschließenden Feinmahlung durch Verdampfung ausgetragen werden können. Sie kann aber auch Anteile

höhersiedender Lösungsmittel oder weiterer Zusätze, wie sie oben beschrieben sind z. B. Mahlhilfs-, Entschäumungs- oder Benetzungsmittel, enthalten.

Die Naßzerkleinerung umfaßt sowohl die Vorzerkleinerung als auch die Feinmahlung. Vorzugsweise liegt die Pigmentkonzentration der Suspension dabei oberhalb der gewünschten Konzentration der fertigen Pigmentpräparation. Die gewünschte Pigmentendkonzentration wird vorzugsweise erst im Anschluß an die Naßzerkleinerung eingestellt. Im Anschluß an die Vorzerkleinerung erfolgt im allgemeinen eine Mahlung auf die gewünschte Partikelfeinverteilung von 0,001 bis 5 µm, vorzugsweise 0,005 bis 1 µm. Für diese Mahlung kommen Aggregate wie z. B. Kneten, Walzenstühle, Knetschnecken, Kugelmühlen, Rotor-Stator-Mühlen, Dissolver, Korundscheibenmühlen, Schwingmühlen und insbesondere schnellaufende, kontinuierlich oder diskontinuierlich beschickte Rührwerkskugelmühlen mit Mahlkörpern mit einem Durchmesser von 0,1 bis 2 mm in Frage. Die Mahlkörper können dabei aus Glas, Keramik oder Metall, z. B. Stahl sein. Die Mahltemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 250°C, in der Regel jedoch bei Raumtemperatur, insbesondere unterhalb des Trübungspunktes des eingesetzten Dispergiermittels der Komponente b) und der Verbindung der Komponente c).

In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrensweise kann die Mahlung teilweise oder vollständig in einem Hochdruckhomogenisator oder in einem sogenannten Strahldispersgator (bekannt aus der nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE-A 19 536 845) erfolgen, wodurch der Gehalt an Mahlkörperantrieb in der Suspension bzw. die Abgabe von löslichen Stoffen aus den Mahlkörpern (z. B. Ionen aus Glaskörpern) auf ein Minimum reduziert bzw. vollständig vermieden werden kann.

In einem Verdünnungs-Schritt kann die erhaltene Pigmentpräparation in an sich bekannter Weise in Wasser gegebenfalls mit den restlichen Dispergiermittelmengen sowie der restlichen Mengen der Komponente c) und gegebenenfalls weiteren Zusätzen eingemischt und homogenisiert, sowie auf die gewünschte Pigmentendkonzentration bzw. Farbstärke der Präparation eingestellt werden. Hierbei kann gegebenenfalls noch ein Teil des Dispergiermittels b) und der restlichen Komponente c) zugesetzt werden, um beispielsweise eine Reagglomeration feiner Pigmentpartikel in der Verdünnung zu vermeiden.

Von besonderem Vorteil ist ein Verfahren zur Herstellung der Pigmentpräparationen, in dem im Mahlschritt zur Herstellung des Pigmentkonzentrates für die Stabilisierung ausreichend Dispergiermittel und/oder die Komponente c) zur Verfügung gestellt wird. Im Anschluß daran oder nach Verdünnung mit Wasser wird in Lösung befindliches, nicht am Pigment adsorbiertes Dispergiermittel und/oder die überschüssige Komponente c) vorzugsweise entfernt und anschließend die gewünschte Pigmentpräparation durch Zugabe der restlichen Anteile der Pigmentpräparation eingestellt.

Ein Verfahren zur Entfernung von in Lösung befindlichem Dispergiermittel und/oder der Komponente c) ist beispielsweise die Zentrifugation der Suspension und anschließendes Abdekantieren des Überstandes.

Ebenso kann die so erhaltene Pigmentpräparation im Anschluß an die Mahlung einem Trocknungsschritt beispielsweise durch Sprühtrocknung unterworfen werden, feste Präparationen erhalten werden. Diese besitzen vorzugsweise ein Restfeuchtegehalt (Wasser) von unter 20 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-%. Der Pigmentgehalt dieser festen Präparation beträgt vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 60%, insbesondere mehr als 80 Gew.-%, bezogen auf die Präparation.

Derartige Präparationen sind in Wasser sowie in organischen Medien, beispielsweise in Polymeren, gut redispergierbar.

Ferner können andere Additive wie z. B. Polyurethan- oder Acrylpolymeren zugesetzt werden, um gegebenenfalls die Wasserechtheit weiter zu verbessern. Diese können sowohl wasser-löslicher als auch wasser-emulgierbarer Art sein, oder in einer der in c) enthaltenen Komponenten löslich sein.

In einer bevorzugten Verfahrensweise erfolgt die Mischung und Homogenisierung der Pigmentpräparationen unter Verwendung eines Strahldispersgators oder Hochdruckhomogenisators, um die Entstehung von Schaum zu unterbinden und mögliche Reagglomeration zu vermeiden.

Mit der Einstellung der gewünschten Pigmentpräparationen für die Verwendung als Drucktinte für den Ink-Jet-Druck erfolgt auch die Einstellung auf die gewünschte Viskosität, Farbstärke, Farbton, Dichte und Oberflächenspannung der Tinte.

Vor Gebrauch der Pigmentpräparationen als Drucktinten werden die Tinten gegebenenfalls fein-filtriert beispielsweise mittels 1 bis 5 µm Membran- oder Glasfiltern.

Im allgemeinen werden die physikalischen Tinteneigenschaften auf die Verwendung in üblichen Tintenstrahl-Druckern eingestellt, wobei die Oberflächenspannung zwischen 20 und 70 mN/m und die Viskosität kleiner als 20 mPa · s, vorzugsweise 0,5 bis 10 mPa · s betragen sollte.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen liefern als Drucktinte im Ink-Jet-Druck verwendete Drucke mit ausgezeichneter Lichtechtheit und Brillanz und besitzen darüber hinaus folgende Vorteile: hervorragende Dispersions- und Lagerstabilität in einem weiten Temperaturbereich, keine sogenannte Kogation oder Clogging oder Verstopfung im Druckkopf, hohe Wasser- und Migrationsechtheit der Drucke auf unterschiedlichen Substraten, z. B. auf holzfreiem Papier, mittl. Papierqualität, geleimtem und beschichtetem Papier, polymeren Filmen, Transparentfolien für Overhead-Projektion, kein Ausbluten im Mehrfarbendruck, auch bei Verwendung zusammen mit Farbstoff-Tinten oder anderen pigmentierten Tinten.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Pigmentpräparationen als Drucktinten für den Ink-Jet-Druck sowie zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien, insbesondere zum Pigmentieren von Kunststoffen und Papier in der Masse und als Papierstrichfarben.

Insbesondere sind sie geeignet zur Herstellung von Dispersionsanstrichfarben, Dispersionslacken, Druckfarben, wasser- und verdünnbare Lacksysteme, wäßrige Flexo- und Tiefdruckfarben, Tapetenfarben, wäßrige Holzschutzsysteme und -Holzbeizen, Putze, sowie zum Pigmentieren von Buntstiftminen, Faserschreiber, Ink-Jet-Tinten, Tuschen, Pasten für Kugelschreiber, Kreiden, Wasch- und Reinigungsmittel, Schuhpflegemittel, Non-Woven-Vliese, Papier-Masseinfärbungen, Papier-Streichfarben, Kartonagen-Druckfarben, Einfärbung von Latex-Produkten, Schleifmitteln, Spinnfärbungen und Folien.

Besonders bevorzugt werden die Pigmentpräparationen als Drucktinten für den Ink-Jet-Druck verwendet.

Der Ink-Jet-Druck ist an sich bekannt und erfolgt im allgemeinen so, daß die Drucktinte in ein Aufnahmegefäß eines Tintenstrahl-Druckkopfes gefüllt wird und in kleinen Tröpfchen auf das Substrat gesprüht wird. Der Tintenausstoß in Tröpfchenform erfolgt dabei vorzugsweise über einen piezoelektrischen Kristall, eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) oder mechanische Druckerhöhung, wobei Druck auf das Tintensystem ausgeübt wird und so Tinten-
 5 tropfen ausgeschleudert werden. Dabei werden die Tröpfchen aus einer oder mehreren kleinen Düsen gezielt auf das Substrat wie z. B. Papier, Holz, Textilien, Kunststoff oder Metall geschossen. Durch elektronische Aussteuerung werden die einzelnen Tröpfchen auf dem Substrat zu Schriftzeichen oder graphischen Mustern zusammengefaßt.

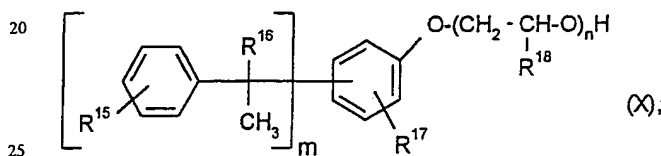
Möglich ist auch ein Verfahren, bei dem mittels elektrostatischer Ablenkung aus einem Tintenstrahl kleinste Volumina in Form von Tropfen auf ein Substrat gebracht werden.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines Dispergiermittels gemäß Formel (XI)

In einer mit Stickstoff gespülten 2 l Rührwerksapparatur wurden (0,9 mol) 1500 g Tristyrylphenyloxyethylat-Emul-
 15 gator der Formel (X)



worin

m: 2,7

n: 29

R₂: H

R₁₅: H und

R₁₇: H bedeutet,

R₁₈: H

mit einer statistischen Kettenlänge von ca. 29 EO-Einheiten (aufgeschmolzen bei 90°C) vorgelegt und bei 90 bis 100°C
 35 mit

(0,9 mol) 90, 1 g Bernsteinsäureanhydrid versetzt.

Man rührte unter schwachem Stickstoffstrom 2 Stunden bei 100°C, anschließend 3 Stunden bei 150°C nach, wobei die
 anfangs cremige weiße Masse dünnflüssiger und schwach bräunlich wurde.

Man kühlte auf 100°C ab und filtrierte über eine G-2 Glasfritte. Es wurden 1.480 g einer viskosen, leicht trüben bräun-
 40 lichen Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften gewonnen:

pH-Wert 1%ig in vollentsalztem Wasser = 4,6

Trübungspunkt 1%ig in vollents. Wasser = 94-96°C

Erstarrungspunkt = ca. 25°C

Säurezahl = 29,5 mg KOH/g

45 Die so erhaltene Mischung besitzt mehr als 90% des Dicarbonsäurehalbesters gemäß Formel (XI).

Beispiel 2

4,6 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Dispergiermittelgemisches wurden bei 80°C aufgeschmolzen und zu
 50 7,9 Teilen deionisiertem Wasser hinzugegeben und vollständig gelöst. Dazu wurde dann das oberflächenaktive Mittel d) gemäß nachstehender Tabelle zugegeben und unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur vollständig emulgiert:

Bsp.	Komponente c)	(Teile)	Gew.-%, bez. auf
			Pigment
2a	Ölsäure	2,24	8
2b	Stearinsäure	4,2	15
60 2c	Isobuttersäure	2,24	8
2d	Linolsäure	2,8	10
65 2e	Linolensäure	2,8	10
2f	Limonen	2,8	10

Die Emulsion wurde in
87,8 Teilen des wasserfeuchten Preßkuchens von Color Index Pigment Rot 122 mit einem Trockengehalt von 31,9% eingetragen und anschließend die Mischung mittels eines Dissolvers vorzerkleinert und homogenisiert. Hierbei wurde der pH-Wert der Suspension mittels verdünnter Natronlauge auf 8,0 eingestellt. Im Anschluß erfolgte eine Mahlung in einer offenen, diskontinuierlich betriebenen 1-l-Rührwerkskugelmühle mittels Zirkoniumoxid-Perlen. (Durchmesser 0,4 – 0,6 mm) unter Kühlung über eine Dauer von 3 Stunden. Die erhaltene wäßrige Pigmentpräparation wurde mit 0,1 Teilen eines Konservierungsmittels (Benzisothiazolin-3-on) sowie deionisiertem Wasser auf eine Pigmentkonzentration von 25% eingestellt.

Diese Präparation besitzt eine sehr gute Fließfähigkeit und einwandfreie Suspensionsstabilität bei Lagerung über 3 Monate sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 50°C.

Die so erhaltene Präparation wurde zur Verwendung als Drucktinte für den Ink-Jet-Druck auf eine Pigmentkonzentration von 4% verdünnt. Die Zusammensetzung und Parameter der Drucktinte wurden dabei wie folgt gewählt:

Deionisiertes Wasser: 69%

Polyethylenglykol (MW: 800 g/mol): 10%

o. beschr. 25%ige Pigmentpräparation: 16%

2-Pyrrolidon: 5%

pH-Wert: 7,2

Oberflächenspannung: > 30 mN/m

max. Teilchengröße (Scheibenzentrifuge): < 0,2 µm

Die Drucktinten ließen sich auf einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker (HP, Deskjet® 690C, nach Austausch der ursprünglich vorhandenen Magenta Farbtinte durch die erfindungsgemäße Drucktinte) einwandfrei verdrucken und ergaben Druckbilder mit hoher Farbstärke und hoher Brillanz, sowie guter Wasser- und Textmarkerechtheit.

Beispiel 3

71,9 Teile deionisiertes Wasser wurden vorgelegt und
5,0 Teile eines Dispergiermittels in Form eines Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsproduktes (TAMOL NN 9401®, BASF AG),

3,0 Teile Ölsäure unter Rühren bei Raumtemperatur vollständig gelöst. Anschließend wurden

20,0 Teile des Farbrußes C.I. Pigment Black 7 (Farbruß FW®1, Hersteller Degussa AG, Hanau) eingetragen und mittels eines Dissolvers feinverteilt und homogenisiert. Hierbei wurde der pH-Wert der Suspension mittels verdünntem Triethanolamin auf 8,0 eingestellt und im Anschluß die Suspension in einem Hochdruckhomogenisator (Fabrikat APV® Homogeniser GmbH, Lübeck) in 3 Passagen bei einem Druck von 1500 bar unter Kühlung naßzerkleinert. Anschließend wurden

0,1 Teile eines Konservierungsmittels (Benzisothiazolin-3-on) zugesetzt. Die tatsächliche Pigmentkonzentration ergab nach Trockenbestimmung 20,5 Gew.-%. Das so erhaltene Pigmentkonzentrat wurde zur Verwendung als Drucktinte für den Ink-Jet-Druck auf eine Pigment-Konzentration von ca. 4 Gew.-% eingestellt. Die Zusammensetzung der Drucktinte geht aus der nachstehenden Tabelle hervor.

	Gewichtsanteil bez. auf Tinte
Ruß-Pigmentkonzentrat	19,5 %
Deionisiertes Wasser	66,9 %
Polyethylenglykol (Mol-Gew. 400 g/mol)	8,0 %
2-Pyrrolidon	3,9 %
Konservierungsmittel (Benzisothiazolin-3-on)	0,2 %
pH-Wert (eingestellt mit Triethanolamin)	7,3
Oberflächenspannung	> 30 mN/m
mittl. Teilchengröße (Scheibenzentrifuge)	< 0,2 µm

Die Drucktinte ließ sich auf einem handelsüblichen Ink-Jet-Drucker wie in Beispiel 2 beschrieben, gut verdrucken und ergab Druckbilder mit hoher optischer Dichte und guten Wasserechtheiten.

Beispiel 4

Es wurde eine Pigmentpräparation analog Beispiel 1, von DE-A 19 511 624 unter Verwendung C.I. Pigment Rot 112 hergestellt unter Zugabe von 4,8 Teilen Ölsäure anstelle der gleichen Menge Wasser, indem zunächst die Ölsäure zusammen mit dem in Wasser gelösten Dispergiermittel vollständig emulgiert wurde und anschließend das Pigment und Polyethylenglykol eingetragen und entsprechend dem Beispiel 1, von DE-A 19 511 624, die Präparation erstellt wurde.

Zusammensetzung der Präparation:

48 Gew.-% C. I. Pigment Rot 112

6 Gew.-% Dispergiemittel Komp. b), wie in Beispiel 1 von DE-A 19 511 624

6 Gew.-% Dispergiemittel Komp. e), wie in Beispiel 1 von DE-A 19 511 624

10 Gew.-% Polyethylenglykol ($M_w = 400$)

5 4,8 Gew.-% Ölsäure

25,1 Gew.-% Wasser

0,1 Gew.-% 1,2-Benzisothiazol-3-on als Konservierungsmittel.

Die Präparation zeichnet sich bei Verwendung in handelsüblichen Anstrich, Lack- und Textildruckfarben durch hohe Farbstärke und hervorragende Verträglichkeit aus, insbesondere aber durch eine verbesserte Brillanz im Vollton sowie in
10 Weißabmischungen.

Anwendungsbeispiel

Die Zusammensetzungen der als Drucktinten zu verwendenden Pigmentpräparationen wurden jeweils so gewählt, daß
15 die Viskosität der Drucktinten in einem Bereich von 3 bis 5 mPa · s lag.
Die Herstellung erfolgte ausgehend von den Pigmentpräparationen durch Mischen und Rühren mit der erforderlichen Menge an Wasser sowie sonstigen Zusätzen wie organischen Lösungsmittel in einem Glasbehälter. Im Anschluß erfolgte eine Ultraschallbehandlung über 1 Minute und die Zugabe von Konservierungsmittel und gegebenenfalls pH-Einstellung mittels verdünnter NaOH.

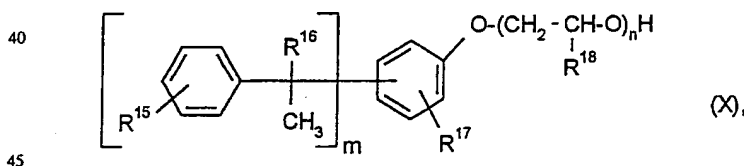
20 Diese Pigmentpräparationen wurden vor dem Drucken durch ein 1,2 µm Filter filtriert, um gegebenenfalls vorhandene Mahlgutabriebe und Grobanteil aus der Suspension zu entfernen.

Alle als Drucktinten verwendeten Pigmentpräparationen des Beispiels 2 lieferten auf den unterschiedlichsten Papiere
Drucke mit hervorragender Farbbrillanz, Wasserfestigkeit sowie guter Verlaufseigenschaft. Bei der Verlaufseigenschaft wird der Verlauf des Druckbildes in ein anderes angrenzendes Druckbild getestet. Dazu wird eine zweite Druck-
25 tinte, eine handelsübliche Gelbtinte, verwendet.

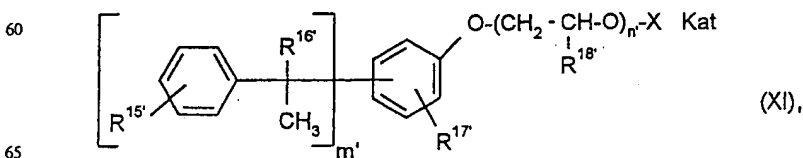
Die Drucke erfolgten auf Normalpapier (Agfa® 701) und auf HP-Spezialpapier (HP-516342®).

Patentansprüche

- 30 1. Pigmentpräparationen enthaltend
a) Pigment,
b) Dispergiemittel und
c) eine Verbindung aus der Gruppe der Terpene, Terpenoide, Fettsäuren und Fettsäureester.
2. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Dispergiemittel einen Ester der Formel (M) gegeben-
35 enfalls im Gemisch mit dem zugrundeliegenden Alkoxylierungsprodukt der Formel (X), wobei die Verbindungen (X) und (M) wie nachfolgend definiert sind:



in der
R¹⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,
R¹⁶ für Wasserstoff oder CH₃ steht,
50 R¹⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl bedeutet,
m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,
n eine Zahl von 6 bis 120 bedeutet,
R¹⁸ für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH₃ oder Phenyl steht, wobei
im Falle der Mitanwesenheit von CH₃ in den verschiedenen -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)-Gruppen in 0 bis 60% des Gesamt-
55 wertes von n R¹⁸ für CH₃ und in 100 bis 40% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht und wobei im
Falle der Mitanwesenheit von Phenyl in den verschiedenen -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)-Gruppen in 0 bis 40% des Gesamt-
wertes von n R¹⁸ für Phenyl und in 100 bis 60% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht, und
die Ester der Alkoxylierungsprodukte (X) entsprechen der Formel (XI)



in der
R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, m' und n' den Bedeutungsumfang von R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, m bzw. n, jedoch unabhängig hiervon,

annehmen,

X die Gruppe $-\text{SO}_3$, $-\text{SO}_2$, $-\text{PO}_3$ oder $-\text{CO}(\text{R}^{19})-\text{COO}$ bedeutet,

Kat ein Kation aus der Gruppe von H, Li, Na, K, NH_4 oder $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3$ ist, wobei im Falle von $\text{X} = -\text{PO}_3$ zwei Kat vorliegen und

R^{19} für einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkylen, insbesondere Ethylen, C_2 - C_4 einfach ungesättigte Reste, insbesondere Acetylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, insbesondere ortho-Phenyl, steht, wobei als mögliche Substituenten vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl in Frage kommen.

3. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 2, enthaltend als Dispergiermittel der Komponente b) eine Verbindung der Formel (XI), worin X einen Rest der Formel $-\text{CO}(\text{R}^{19})-\text{COO}-$ bedeutet.

4. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 2, enthaltend als Dispergiermittel eine Mischung aus 5 bis 99 Gew.-% der Verbindung (M) und 1 bis 95 Gew.-% der Verbindung (X) eingesetzt.

5. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Verbindung der Komponente c) Ocimen, Myrcen, Geraniol, Nerol, Linalool, Citronellol, Geranial, Citronellal, Neral, Limonen, Menthol, beispielsweise (-)-Menthol, Menthon oder bicyclische Monoterpene, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen oder Mischungen davon.

6. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend

a) 0,2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Pigments,

b) 0,1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-% Dispergiermittel, bezogen auf eingesetztes Pigment,

c) 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pigment, des oberflächenaktiven Mittels wie oben beschrieben und

d) 10 bis 98 Gew.-%, insbesondere 30 bis 98 Gew.-% Wasser.

7. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als weitere Komponente e) ein organisches Lösungsmittel, insbesondere eines ausgewählt aus der Gruppe aliphatische C_1 - C_4 -Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Diacetonalkohol, Polyole, insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 100 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 1500 g/mol oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders bevorzugt Mono- C_1 - C_4 alkylglykoether wie Ethylenglykolmonoalkyl-, -monomethyl-, -diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, ferner 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-pyrrolidon, N-Vinyl-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidon, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid oder deren Gemische.

8. Verfahren zur Herstellung der Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Pigment mit dem Dispergiermittel b), der Verbindung der Komponente C und gegebenenfalls weiteren Zusätzen homogenisiert und naßzerkleinert und gegebenenfalls anschließend trocknet.

9. Verwendung der Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1 als Drucktinten für den Ink-Jet-Druck.

10. Verwendung der Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 11, zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien, insbesondere von Dispersionsanstrichfarben, Druckfarben, wasserverdünnbaren Lacksystemen sowie zum Pigmentieren von Kunststoffen und Papier in der Masse und als Papierstrichfarben.